DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv. 004642386 WPI Acc No: 1986-145729/198623 XRAM Acc No: C86-062310 XRPX Acc No: N86-107893 Heat fixable non-offsetting electrophotographic toner - contg. low mol. wt. polyolefin modified with (meth)acrylonitrile aromatic carboxylic acid vinyl ester or unsatd. acid ester and colouring agent Patent Assignee: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD (MITC ) Inventor: SAGANE T; UEDA T Number of Countries: 008 Number of Patents: 011 Patent Family: Applicat No Kind Date Week Patent No Kind Date 19860604 EP 85308724 A 19851129 198623 B EP 183566 Α 19860618 JP 84259393 Α 19841210 198631 JP 61130957 Α JP 61138259 A 19860625 JP 84251688 Α 19841130 198632 19850809 198712 JP 62035367 A 19870216 JP 85174042 Α A 19890307 US 88206893 A 19880608 198912 US 4810612 198945 A 19890926 CA 1261188 B 19920401 EP 85308724 A 19851129 199214 EP 183566 DE 3585777 G 19920507 199220 Α 19841130 199236 B 19920806 JP 84251688 JP 92048227 JP 94058540 B2 19940803 JP 85174042 19850809 199429 Α 19841210 199435 B2 19940914 JP 84259393 JP 94073023 Α Priority Applications (No Type Date): JP 85174042 A 19850809; JP 84251688 A 19841130; JP 84259393 A 19841210 Cited Patents: 3.Jnl.Ref; A3...8734; JP 56154741; JP 59121052; JP 60015646; No-SR.Pub; US 4385107 Patent Details: Main IPC Filing Notes Patent No Kind Lan Pg A E 65 EP 183566 Designated States (Regional): DE FR GB IT NL EP 183566 В Designated States (Regional): DE FR GB IT NL JP 92048227 B 7 G03G-009/08 Based on patent JP 61130957 8 G03G-009/087 Based on patent JP 62035367 JP 94058540 B2 JP 94073023 B2 7 G03G-009/087 Based on patent JP 61138259 Abstract (Basic): EP 183566 B Toner compsn. comprises (A) a graft modified polyolefin comprising

Toner compsn. comprises (A) a graft modified polyolefin comprising 100 pts. wt. of a polyolefin with an intrinsic viscosity (decalin, 135 deg. C) of 0.04-1.2 dl/g onto which is grafted a monomer chosen from (a) 1.0-100 pts. wt. (meth)acrylonitrile, (b) 3-200 pts. wt. of an aromatic carboxylic acid vinyl ester and (c) 2-43 pts. wt. of an unsaturated carboxylic acid ester, and (B) a colouring agent.

Use is claimed of a polyolefin comprising units of a 3-10 C alpha olefin as main structural units in the backbone, contg. carboxyl gps., and having an intrinsic viscosity of 0.06-0.6 dl/g and an acid number of 6-200 mg KOH/g as a release agent in a heat fixable electrophotographic toner compsn..

ADVANTAGE - The toner is suitable for use in high speed electrostatic copying units using heated rollers, and exhibits good fixability without the problem of offsetting onto the fixing roller. The graft modified olefin is also claimed as a releasing agent or

binder in a heat-fixable electrophotographic developer. (65pp Dwg.No.0/0) Abstract (Equivalent): EP 183566 B A heat-fixable electrophotographic toner composition comprising (A) a graft modified polyolefin composed of 100 parts by weight of a polyolefin having an intrinsic viscosity, measured in decalin at 135 deg.C, of from 0.04 to 1.2 dl/g, and grafted thereto 2 to 43 parts by weight of an unsaturated di-carboxylic acid ester, (B) a coloring agent, and optionally (C) a polymer binder. (8pp)g Abstract (Equivalent): US 4810612 A Heat-fixable electrophotographic toner compsn. comprises a graft polyolefin copolymer obtd. by graft copolymerisation of (meth)acrylonitrile (10-100 pts. wt.), a vinyl arylcarboxylate (3-200 pts. wt.) or an unsatd. dicarboxylic ester (2-43 pts. wt.), and opt. other monomers (0-70 mol% based on total monomers) on to a polyolefine (100 pts. wt.) having an intrinsic viscosity 0.04-1.2 dl/g (in decalin at 113 C); and colouring agents. ADVANTAGE - Prods. are fixed by heating, with reduced tendency to adhere to rollers during fixing. (20pp)e Title Terms: HEAT; FIX; NON; OFFSET; ELECTROPHOTOGRAPHIC; TONER; CONTAIN; LOW; MOLECULAR; WEIGHT; POLYOLEFIN; MODIFIED; METHO; ACRYLONITRILE; AROMATIC; CARBOXYLIC; ACID; VINYL; ESTER; UNSATURATED; ACID; ESTER; COLOUR; AGENT Index Terms/Additional Words: METHACRYLONITRILE Derwent Class: A18; A89; G08; P84; S06 International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/087 International Patent Class (Additional): C08F-255/00 File Segment: CPI; EPI; EngPI Manual Codes (CPI/A-N): A04-D03A; A04-F01A; A04-G01E; A12-L05C2; G06-G05 Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1 Plasdoc Codes (KS): 0003 0218 0231 0241 3155 0304 0306 0308 0502 3041 0530 0789 1288 1994 2010 2022 2028 2044 2052 2065 2066 2121 2176 2198 2203 2207 2208 2210 2321 2511 2559 2585 2807 2808 0250 0376 0257 0264 0271 0278 0292 0383 0810 0488 1384 1410 0235 0242 0251 0258 0265 0272 0279 0293 0307 0314 0377 0384 0489 0503 0566 1411 1418 1424 2123 0432 0565 0586 0038 1417 0232 0248 0255 0262 0269 0276 0290 0234 1469 Polymer Fragment Codes (PF): \*001\* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 050 051 055 056 066 067 072 074 076 077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725 \*002\* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 072 074 076 077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725 \*003\* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 052 055 056 066 067 072 074 076 077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725 \*004\* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 072 074 076 077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 698 724 725 \*005\* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 053 055 056 066 067 072 074 076 077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725

\*006\* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 054 055 056 066 067 072 074

```
076 077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307
     359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724
*007* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 050 051 055 056 066 067 072 074
     077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359
     364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
*008* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 072 074 077
     081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364
     365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
*009* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 052 055 056 066 067 072 074
     077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359
     364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
*010* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 072 074 077
     081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364
     365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 698 724 725
*011* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 053 055 056 066 067 072 074
      077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359
     364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
*012* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 054 055 056 066 067 072 074
     077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359
     364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
     726
*013* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 050 051 055 056 066 067 070 074
     077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359
     364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
*014* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 070 074 077
     081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364
     365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
*015* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 052 055 056 066 067 070 074
      077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359
      364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
*016* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 070 074 077
     081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364
     365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 698 724 725
*017* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 053 055 056 066 067 070 074
     077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359
     364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
*018* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 054 055 056 066 067 070 074
      077 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359
     364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
      726
*019* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 050 051 055 056 066 067 074 077
      081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364
      365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
*020* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 074 077 081
     143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364 365
      398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
*021* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 052 055 056 066 067 074 077
      081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364
     365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
*022* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 074 077 081
      143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364 365
      398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 698 724 725
*023* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 053 055 056 066 067 074 077
      081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364
      365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
*024* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 054 055 056 066 067 074 077
```

```
081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364
       365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725 726
 *025* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 050 051 055 056 066 067 074 077
       081 104 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305
       307 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691
       724 725
 *026* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 074 077 081
       104 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307
       359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724
       725
 *027* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 052 055 056 066 067 074 077
       081 104 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305
       307 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691
       724 725
 *028* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 074 077 081
       104 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307
       359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 698
 *029* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 053 055 056 066 067 074 077
       081 104 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305
       307 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691
       724 725
 *030* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 054 055 056 066 067 074 077
       081 104 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305
       307 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691
       724 725 726
 *031* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 050 051 052 053 054 055 056 057
        066 067 072 074 076 077 081 104 105 107 143 145 155 157 231 235 247
       250 263 264 266 267 27& 278 28& 284 305 307 359 364 365 398 475 512
       575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 698 724 725 726
 *032* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 050 051 055 056 066 067 074 075
        077 079 081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307
        359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724
        725
  *033* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 074 077 081
        143 145 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364
        365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
  *034* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 050 051 055 056 066 067 074 077
        081 143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364
        365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
  *035* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 074 077 081
        143 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305 307 359 364 365
        398 40- 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691 724 725
  *036* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 051 055 056 066 067 074 077 081
        104 107 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278 284 305
        307 359 364 365 398 475 512 575 583 589 643 658 659 679 688 689 691
        724 725
  *037* 014 034 037 039 04- 040 041 046 047 050 051 055 056 066 067 074 077
        081 104 105 106 143 155 157 231 235 247 250 263 264 266 267 27& 278
        284 305 307 35
Derwent Registry Numbers: 0817-S; 0899-U; 1078-S; 5085-U; 5157-U
```

# ⑩ 日本国特件庁(JP)

①特許出願公開

# ⑩ 公開特許公報(A) 昭61-138259

@Int,Cl,4

識別配号

庁内整理番号

母公開 昭和61年(1986)6月25日

G 03 G 9/08

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

②特 頭 昭59-259393

❷出 頤 昭59(1984)12月10日

砂発明者 上 田

差 岩国市室の木町1丁目2番3号

①出 願 人 三井石油化学工業株式

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

会社

20代理人 弁理士 山口 和

#### 明細書

- 発明の名称 熱定者型電子写真用現像材
- 2. 特許請求の範囲
- (1) カルボキシル基合有ポリオレフインワツクスであつてその骨格の主たる構成単位が炭素数3ないし10のαーオレフインであり、その極限粘度(マ)が0.06ないし 0.5 dd / gの範囲にありかつその酸価が6ないし 200 mg-KOR/gの範囲にあるもの(A)、結着剤樹脂(B) および着色材(C) とを含んでなることを特徴とする熱定着型電子写真用現像材。
- (2) (A) の骨格の主たる構成単位がプロピレン、1-ブテン又は4-メチル-1・ペンテンである特許請求の範囲第(1)記載の熱定著型電子写真用環像材。
- (3) (A) がポリオレフィンワックス若しくは ポリオレフィンを酸化しながら熟減成したも のであるかまたはポリオレフィンワックスに

α、β-不飽和カルボン酸もしくはα、β-不飽和カルボン酸無水物をグラフトさせたも のである特許請求の範囲第(1)又は第(2)記載の 熟定着型電子写真用現像材。

# 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熱定者型電子写真用現像材 (トナー) に関する。更に詳しくは定着時の離型性に優れ、さらに保存時および復写作動時の凝集性が小さく、感光ドラムの汚染が少なく(現像性良好)、かつ定着時の耐折り曲げ性に優れたトナーに関するものである。

(従来の技術)

電子写真用現像材、いわゆる静電トナー (以下単にトナーともいう。) は静電的電子 写真の帯電器光のつぎの段階のときの画像形 成材料であり、樹脂の中にカーボンブラツク 中類料を分散させた帯電微粉末である。一般 に静電トナーは、鉄粉、ガラス粒子等のキャ リアーと共に用いられる乾式二成分系、イソパラフィンなどの有機溶媒を用いた分散系の混式トナー、さらにはそれ自体に強性微粉末が分散されてなる乾式一成分系トナーに分類される。

静電トナーにより感光版に現像されて得られる 画像は紙に転写後、感光層をコートした紙に直接 現像された画像はそのまま熱または溶媒落気で定 着される。中でも加熱ローラーによる定着は接触 型の定着法であるため熱効率が高く、比較的低温 の熱調により確実に画像を定着せしめることがで き、更に高速復写にも通しているので好ましい。

しかしながら加熱ローラー等の加熱体を接触して画像を定着する場合は、加熱体に静電トナーの一部が付着して後続の画像部分に転写される「応高オフセット現象が生ずる虞れがあつた。とくに高遠復写において定者効果及び定著速度を上げる為の加熱体を高遠にすることはオフセット現象をよりの加熱体を高遠にする結果となる。その為例えば一成分系の静電トナーにより形成された画像を加熱ローラー等により定着する場合には、ローラー

じ易いことから、オフセット現象を起こさない、 すなわち離型性のよい静電トナーの開発が望まれ ている。

上記のような問題を解決するため、スチレン系 重合体にポリオレフインワックスを離型材として 加える技術が例えば特公昭 52-3304、同 52-3305、同57-52574、同58-58664、特開昭58-59455などに 提案されている。しかし、このような技術におい ても、ポリオレフインワックスとスチレンな無重合 体成分との相溶性がいまだ不十分であるため、ポリオレフィンワックスとスチレンを サオレフィンワックスの離型材としての性能が十分に発揮されていないばかりでなく、保存中ある いは復写作動中にトナーが凝集しやすく、またトナーよりワックスが避難しやすく、またトナーよりワックスが避難しやすく。 よりて、が避難しやすいたのに定着後の定 者画像の耐折り曲げ性にも乏しいという欠点があった。

本発明者らはトナー中に離型材として添加する ワックスについて種々検討し、上記の欠点のない 優れたトナーを得ることができた。 要面にシリコーンオイルを含浸させたりシリコーンオイルをローラー表面に供給したりしてオフセット現象の解消をはかつているが、逆にロールに 汚れ等の問題が生じる結果となる。

一方、静電トナーの主材である熱可塑性樹脂と しては、低分子量ポリスチレンなどのスチレン系 重合体、ケトン樹脂、マレイン酸樹脂、クマロン 樹脂、フエノール樹脂、エポキシ樹脂、テルペン ( 樹脂、スチレン・ (メタ) アクリル酸エステル共 重合体、ポリピニルプチラール、ポリプチルメタ アクリレート等が挙げられるが、中でも低分子量 のスチレン・(メタ)アクリル酸エステル共靈合 体は、帯電性がよい、適当な軟化点 (100で前後) をもち定着性がよい、感光体の洗浄が容易で汚染 が少ない、吸湿性が少ない、着色材であるカーボ, ンプラツクとの混和性がよい、粉砕し易い等の特 徴を有しているので最も多く使用されている。し かしながらかかる特徴を有する低分子量のスチレ ン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体も前記 の如く、高速復写においてはオフセット現象を生

#### (発明の概要)

すなわち、本発明はカルボキシル基合有ポリオレフィンワックスであつてその骨格たる構成単位が炭素数 3 ないし10のαーオレフィンであり、その極限粘度〔刃〕が0.06ないし 0.6 d/gの範囲にありかつその酸価が 6 ないし 200mg-KOH/gの範囲にあるもの(A)、結者刺樹脂(B)、おするのである。とを含んでなることを特徴とするのは定者型電子写真用現像材をその要旨とするのボリオレフィンワックスも含まれる。

(カルポキシル基含有ポリオレフインワックス(A))

本発明に使用するカルボキシル基含有ポリオレフィンワツクス(A) はその骨格の主たる構成単位が炭素数 3 ないし10、好ましくは 3 ないし 6 のαーオレフィンであるものである。ここで「主たる」とは、骨格に占める該αーオレフィンが50モ

# 特開昭61~138259 (3)

ル%以上であり、好ましくは60モル%以上であり、 残余の骨格はエチレン又は炭素数10以上のαーオ ・レフィン、ジェン頻、スチレン系モノマーなどか ら成ることを意味する。骨格の主たる構成単位と なる炭素数 3 ないし10のα-オレフィンとしては、 プロビレン、1-ブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-プテン、3.メチル-1. ブテン、1.ヘキセン、4.メ チル-1- ペンテン、3-メチル-1- ペンテン、2-メ チル-1・ペンテン、1;ヘプテン、4-メチル-1・ヘ キセン、1-オクテン、5-メチル-1・ヘプテン、1-デセンなどをあげることができる。これらの α -オレフィンの中では、前述の如く炭素数3ないし δのαーオレフインが好ましくは、中でもプロピ レン、1-プテン、4-メチル-1- ペンテンがさらに 仔ましい。

エチレンを骨格の主たる構成単位とするものは、 比較例?に示すごとく電気特性においてトナーの 一成分として钎ましい特性を示さず、本発明の効 果を発揮し得ない。

また炭素数が10を越えるαーオレフインを骨格

性に乏しくなり、相溶性の向上に伴って改善され る離型性、耐凝集性、耐ドラム汚染性、耐折り曲 げ性等の効果が小さくなり、また、必須範囲の上 限を越えると変性ポリオレフィンワツクスと結着 材樹脂との相溶性が大きく成りすぎ、定着時にト ナー中の寝変性ポリオレフインワツクスが溶融液 の表面に遊離することが困難となり、同じく離型 荊としての効果が劣るようになる。

また本発明でもちいるグラフト変性ポリオレフ インワツクスはスチレン系重合体等の結着材樹脂 との相溶性に優れているばかりでなく、種々の添 加剤、例えば飼料や染料、電荷制御剤、可塑剤等 との相溶性あるいは親和性にも優れている。した がつて、これらの結着材樹脂への分散性を高め、 荷電制御性等のトナーの物理的均一性を高め、現 像剤としての性能を向上させる作用をも有する。 (カルポキシル基含有ポリオレフィンワツクスの

四注)

本発明のトナーを構成するカルポキシル基合有 ポリオレフィンワツクスは次の方法によつて製造 の主たる構成単位とするものはワツクス自体が粘 着性を帯びるようになり、これまた本発明の効果 を発揮し得ない。

また協力ルポキシル基合有ポリオレフインワツ クス (A) の極限粘度(π) (デカリン溶媒中で 135℃で測定したもの〕は0.08ないし 0.6世/g の範囲にあることが必要であり、0.07ないし 0.5 であることが好ましい。(ヮ)が上紀下隈より小 さくなると溶融粘度が低くなりすぎ、得られるト ナーにおいて充分な雕型効果が得られず、またト ナーの凝集や感光体の汚染を起し易くなる。また (η) が上記上限より大きくなると、トナー原料 として使用しても後述のスチレン系重合体等との 相溶性に欠けるようになり、また溶融粘度が高す ぎるために充分な離型効果を示さなくなる。

また該カルボキシル基含有ポリオレフインワツ クス (A) の酸価は 6 ないし 200の範囲にあるこ とが必要であり、好ましくは 8 ないし 180の範囲 である。酸価が上記必須範囲の下限よりも少なく なると、スチレン系樹脂等の結着材樹脂との相溶

することができる。たとえば (1) (i) チーグ ラー型触媒による炭素数3ないし10のαーオレフ インの単独重合、またはαーオレフインとそれ以 外の前記した他のオレフイン等との共譲合により、 直接得られるポリオレフィンワツクスを原料とす るか、(ii)組成が(i)のワツクスと同様のポ リオレフィンを熱分解して得たポリオレフィンワ ツクスをこれらに例えば特顧昭58-90798に記載の 方法により不飽和カルポン酸若しくはその無水物 をグラフトする方法、〔2〕 上記ポリオレフイン ワックス又は該ワックスと同様の組成を有する高 圧法または中低圧法等により重合した高分子量ポ リオレフィンを(i)酸化しながら熱分解するか、 又は(ii)熱分解しながら不飽和カルボン酸若し くはその無水物をグラフト反応させる方法、など を採用することができる。

この場合において、まず前者(1)の場合に、 (i) 原料となるポリオレフィンワツクスとして チーグラー型触媒によりモノマーから直接重合し たワツクスを用いる場合は、その極限粘度は0.08 ないし 0.8 d/g の範囲にあるものが、また、 (ii) 上部 (i) のポリオレフインワックスよりも高分子量であるポリマーを熱分解して得たワックスを用いる場合は、該ワックスの極限粘度は 0.06ないし 0.6 d/g の範囲にあるものがそれぞれ好ましい。また、後者 (2) の方法では、原料となるポリオレフィンの極限粘度としては 0.2 d/g 以上であることが好ましい。

酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルポン酸、 マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン 酸、アリルコハク酸、メサコン酸、グルタコン酸、 エンドシスーピシクロ(2,2.1 ) ヘプト・2- エン -5,6・ジカルポン酸(ナジツク酸®)、メチルエ ンドシスーピシクロ(2,2,1 ) ヘプト-2- エン・ -5,8· ジカルボン酸(メチルナジツク酸<sup>CD</sup>)、テ トラヒドロフタール酸、メチルヘキサヒドロキフ タル酸などの不飽和ジカルボン酸、無水マレイン 酸、無水イクコン酸、無水シトラコン酸、無水ア リルコハク酸、無水グルタコン酸、無水ナジツク 酸、無水メチルナジツク酸、無水テトラヒドロフ タール酸、無水メチルテトラヒドロフタール酸な どの不飽和ジカルボン酸無水物等があげられ、こ れらの2成分以上の混合成分であつても差しつか えない。これらの不飽和カルボン酸等の成分単位 のうちでは、マレイン酸、無水マレイン酸、クロ トン酸、ナジツク酸または無水ナジツク酸である ことが好ましい。

上記反応に用いるラジカル開始剤としては有機

ベルオキシド、有機ベルエステル、たとえばベン ゾイルベルオキシド、ジクロルベンゾイルベルオ キシド、ジクミルベルオキシド、ジーtertープチ ルベルオキシド、2,5-ジメチルー2,5-ジ(ベルオ キシドベンゾエート) ヘキシン~3、1.4-ピス (tert-プチルペルオキシイソプロピル) ベンゼ ン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペル アセテート、2,5-ジメチルー2,5-ジ(tertープチ . ルペルオキシ) ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5 - ジ (tert-プチルペルオキシ) ヘキサン、tert - ブチルペルフエニルアセテート、tert - ブチル ベルイソプチレート、tert-プチルベル-sec-オ クトエート、tertープチルペルピパレート、クミ ルペルピパレートおよびtert-プチルペルジエチ ルアセテート、その他のアゾ化合物、たとえばア ゾビスーイソプチルニトリル、ジメチルアゾイソ ブチレートがある。これらのうちではジクミルベ ルオキシド、ジー tert – プチルベルオキシド、 2,5-プチルベルオキシド、2,5-ジメチルー2,5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) ヘキシン-3、2.5ジメチルー2,5-ジメチルー2.5-ジ (tertープチルベルオキシ) ヘキサン、1,4-ピス (tertープチルベルオキシイソプロピル) ベンゼンなどのジアルキルベルオキシドが好ましい。 反応の際の温度は 温常 130ないし 350で、好ましくは 135ないし300 での範囲である。

# (結着剂樹脂)

# 特開昭61-138259 (5)

のピニルエステル類、たとえばアクリル酸メチル、 アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アク リル酸イソプチル、アクリル酸n-オクチル、ア クリル酸ドデシル、アクリル酸2-クロル-エチ ル、アクリル酸フエニル、α-クロルアクリル酸 メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸 エチル、メタアクリル酸プチルなどのαーメチレ ン脂肪族モノカルポン酸のエステル類、アクリロ ニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミ ド、たとえばピニルメチルエーテル、ピニルエチ ルエーテル、ビニルイソプチルエーテルなどのビ ニルエーテル類、たとえばピニルメチルケトン、 ピニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケ トンなどのピニルケトン類、たとえばN-ピニル ピロール、N-ピニルカルパゾール、N-ビニル インドロール、N-ピニルピロリデンなどのN-ビニル化合物などがあり、これらの1種または2 種以上をスチレン単量体と共重合させることがで きる。通当なスチレン系重合体は約2000以上、と くに好ましくは3000ないし30,000の数平均分子量

を有しており、そのスチレン成分合有量はスチレン系重合体の全重量を基礎にして重量で少なくとも約25%であることが好ましい。

また他の熱可塑性樹脂としては、例えばケトン 樹脂、マレイン酸樹脂、クマロン樹脂、フェノー ル樹脂、エポキシ樹脂、テルベン樹脂、ポリピニ ルプチラール、ポリプチルメタクリレート、ポリ 塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポ リブタジェン、エチレン・酢酸ビニル共宜合ポリ マー等が挙げられる。

以上の中ではスチレン系重合体が好ましい。 (着色初)

本発明の静電トナーに用いる着色剤(C)はカーボンブラツク、フタロシアニンブルー、アニリンブルー、クロームイエロー、ウルトラマリンブルー、キノリンイエロー、ランプブラツク、ローズベンガル、ジアゾイエー、ローダミンBレーキ、カーミン6B、キナはついる。 リドン誘導体等の飼料あるいは染料の一種又能の上から成る。又必要に応じて補色や荷電制御

の目的でアジン系ニグロシン、インジエリン、ア ゾ系、アントラキノン系、トリフエニルメタン系、 キサンテン系、フタロシアニン系などの油溶性築 料を併用してもよい。

#### (他の成分)

本発明のトナーには上記(A)、(B)および (C)成分のほかに本発明の効果を客さない範囲 で他の成分を配合してもよい。例えば荷電制御剤、 可塑剤などその他のトナー添加剤を含有せしめる ことができる。これら添加量は任意通宜量である。 (本発明のトナーの調製方法)

本発明の静電トナーを二成分系静電トナーとして用いる場合には、前配かラフト変性ポリオびインワックス(A)、結着剤樹脂(B)および着色剤(C)とを公知の方法例えばボールミル、アライタ等で混合した後、加熱二本ロール、加たコーダー、押出機等で混練し、冷却面化しジェット・ファントは水を加えてボールミル、では水を加えてボールミル、アトライタ等で微粉砕し、平均粒径約5~35μの

ものを静電トナーとして用いる。二成分系静電トナーを現像材として用いるには、キャリアーと併用して用いる。キャリアーは公知のもの例えば直径 200~ 700  $\mu$  の硅砂、ガラスピーズ、鉄球あるいは鉄、ニッケル、コバルト等の磁性材料初末等が使用できる。一成分系静電トナーにおける変性ポリオレフインワックス(A)の量は、結着剤樹脂(B)を含めた熱可塑性樹脂 100重量部に対して1 ないし20重量部好ましくは 2 ないし10重量部添加される。

定着速度を上げてもオフセット現象が生じ難いの で高速復写に最適である。また凝集性が小さく、

現像特性にも優れ、定着後の耐折り曲げ性にも優

以下実施例により本発明の効果を更に具体的に

料粉末としては遺常1μ以下のマグネタイト微粉 末が用いられるが、コバルト、鉄、ニツケル等の 金属、それらの合金、酸化物、フェライト及びそ れらの混合物等の粉末も使用できる。一成分系静 電トナーにおける各成分の量は通常結署刺熱可塑 性樹脂と磁性材料の合計量を 100重量部として磁 性材料を40~70重量部の割合で配合すればよい。 磁性材料の量が多過ぎると静電トナーの電気抵抗 が下がり、静電トナーの電荷保持性が悪くなり、 西像が遊む場合がある。さらに静電トナーの軟化 点が高くなり、舒適な定着が困難となる場合があ る。一方磁性材料の量が少な過ぎる場合は静電ト ナーとしての機能が失なわれるようになつて所要 の帯電能が得られなくなり、又、飛散し易くなる。 又一成分系静電トナーあるいは二成分系静電トナ ーには必要に応じて公知の荷電制御剤を添加して もよい。

本発明の無定著型電子写真用現像材は従来の温度は勿論のこと高温においても加熱ロール等との 別離性に優れるので、加熱ロール等を高温にして 説明する。
(実施例)
実 施 例 1
(カルボキシル基合有ポリプロピレンワツクスの 調製)

チーグラー型触媒にて重合されたボリプロピレンワックス(ホモ重合体、極限粘度〔ヵ〕 = 0.27 d/g) 500gを 1.5 ℓのガラス製反応器に仕込み、 170 ℃にて溶解した。次いで、無水マレイン酸26.3g およびジ-tert-ブチルペルオキシド(以下DTBPOと略す)2.63g とを添加し、 5 時間加熱反応させた後、溶融状態のまま 5 mmHg 真空中で 1 時間脱気処理して揮発分を除去し、その後冷却した。得られた無水マレイン酸グラフトポリプ

ロピレンワックスは無水マレイン酸のグラフト量が 100gの中に、 2.8gであり酸価29.8mg-KOH/g 、  $(\eta) 0.17$  d/g であつた。該変性ポリプロピレンワックスをMW-1 と称す。

# (トナーの調製および復写テスト)

ムの汚染も殆んど認められなかつた。

さらに、トナーの流動性の温度変化を調べた。 該トナーをシャーレ上にとり、その流動性を目視 にて判定した。その結果、50でにて48時間保持し たものと、室温にて保持したものとの流動性はほ とんど変わらず、高温の環境下においても流動性 に優れることがわかつた。

#### 実 施 例 2

実施例 1 と同様の方法で、無水マレイン酸75 g およびDTBPO18 g を添加して、無水マレイン酸のグラフト量11.3 重量%の無水マレイン酸グラフトポリプロピレンワックス(MW-2)を得た。酸価は 126mg-KOH/g、〔7〕は0.23 dt /g であつた。

ついて、核MW-2を7重量部、ハイマー SBM-600 を82重量部、ダイヤブラツクSH 9重量部、ザボンフアーストプラツク 2重量部 を用い、実施例1と同様にトナーを調製し、複写 テストを行なつた。その結果10,000回復写後にお

# 特開昭61-138259 (ア)

いても初期と同様に鮮明で且つオフセツト現像、 汚染等のない複写画 が得られ、熱ロールおよび 感光体ドラムの汚染も殆んど認められなかつた。

さらに、耐折り曲げ性のテストを行なつた。 定着後のベタ黒護像部に対し、 500回の折り曲げ を繰り返し、その前後の定着度をセロテーブ剝離 前後の目視で判定した。その結果、折り曲げテス ト後も定着度はほとんど変わらず、耐折り曲げ性 にも優れていることがわかつた。

# 実 施 例 3

実施例 1 と同様の方法で、クロトン酸 100 g およびDTBPO10 g を添加して、クロトン酸の グラフト量10.2wt%のクロトン酸グラフトポリプ ロピレンワツクス (MW-3) を得た。酸価は 57.0mg-KOH/g、(7) は0.21d/gであつた。

実施例1において、MW-1を用いた代りに 該MW-3を用いた他は実施例1と同様にしてト ナーを掲載し、復写テストを行つた。

その結果、5000回復写像においても初期と同様

該MW-4を用いた他は実施例1と同様にしてトナーを掲製し、複写テストを行なつた。

その結果、2000回復写後においても初期と同様に鮮明で且つオフセット現象、汚染等のない復写画像が得られ、熱ロールおよび感光体ドラムの汚染も殆んど認められなかつた。

#### 実 施 例 5

実施例 4 と同様の方法で、極限粘度( $\eta$ ) = 4.86 dt / g のポリブテン 300 g に対し、無水5- / ルポルネン-2、3- ジカルポン酸 9 g および2、5- ジメチル-2、5- t- ブチルパーオキシルヘキシン-3 9 g を混合して反応させ、グラフト量 2、1 w t %、 酸価14.0 mg-KOH / g 、 ( $\eta$ ) 0.27 dt / g の無水5- / ルポルネン-2、3- ジカルボン酸グラフトポリプテンワックス (MW - 5) を得た。

次に、実施例1においてMW-1を用いた代 りに被MW-5を用いた他は実施例1とと同様に してトナーを調製し、複写テストを行なつた。

その結果、2000回復写後においても初期と同

に鮮明で且つオフセツト現象、汚染等のない複写 西像が得られ、煞ロールおよび感光体ドラムの汚 染も殆んど認められなかつた。

さらに、トナーの液動性の温度変化を調べた。 該トナーをシャーレ上にとり、その液動性を目視 にて判定した。その結果、50でにて48時間保持し たものと、室温にて保持したものとの流動性はほ とんど変わらず、高温の環境下においても流動性 に優れることがわかつた。

#### 实施例 4

実施例 1 において、MW-1を用いた代りに

様に鮮明で且つオフセット現象、汚染等のない複写画像が得られ、熱ロールおよび悪光体ドラムの 汚染み殆んど認められなかつた。

さらに、実施例 2 と間様にして折り曲げテストを行つた結果、実施例 2 の場合に比べやや劣る が実用上間題ないレベルにあることを確認した。

#### 実 施 例 6

極限粘度1.36のポリプロピレン(ホモ重合体) 粉末 300gを内容積2 &のステンレス製オートクレーブに仕込み、オイルバスの温度 130℃で、あらかじめ加熱された空気を5 & /min の流速で流し、慢神しながら16時間酸化反応を行つた。得られた酸化ポリプロピレンワックス(MW - 6)の酸価は18.1mg-KOB/g、〔7〕は0.11 44/g であった

次に、実施例 2 において、MW- 2 を用いた 代りに該MW- 6 を用いた他は実施例 2 と同様に してトナーを調製し、復写テストを行なつた。

その結果、10,000国複写後においても初期と

#### 特開昭61~138259(8)

間様に鮮明で且つオフセット現像、汚染等のない 複写画像が得られ、熱ロールおよび感光体ドラム の汚染も殆んど認められなかつた。

さらに、実施例1と同様に流動性の温度変化を 調べたところ、高温時の流動性においても優れて いることを確認した。

#### 実 施 例 7

実施例 6 と同様の方法で、6 時間の酸化反応を行い、酸価 9.3mg-KOH/g、 $(<math>\pi$ ) 0.22 d/gの酸化ポリプロピレンワツクス (MW-8) を得た。

次いで、スチレン・n-ブチルアクリレート共 置合体(三洋化成工業製ハイマーSBM700) 48 置量部、カーボンブラツク(三変化成工業製MA -100) 2 重量部、磁性粉(チタン工業製マピコ ブラツクBL-500) 48重量部、該MW-8 2 重量部とをボールミルで24時間混合して加熱ロールで1時間混練し、その後ジェツトミルで微粉砕 後スプレードライヤーで熱処理し、ジグザグ分級

の結果、実施例7と同様に、加熱ロールの汚れも なく良好な画像が得られた。

#### 比較例 1

実施例 4 と同様の方法で、無水マレイン酸.

1.6 g、 D T B P O 6 g を混合し、無水マレイン酸のグラフト量0.35mt%、酸価 4.1mg-KOH/g、
(n) 0.39 dt/g の無水マレイン酸グラフトポリープロピレンワツクス (MW-9) を得た。

次いで、実施例1において、MW-1を用いた代りに該MW-9を用いた他は実施例1と同様にしてトナーを調製し、複写テストを行なつた。

その結果、復写4000回目あたりから画像の鮮 明度が低下しはじめた。同時に感光体ドラムや鉄 粉キヤリヤー衰面に、部分的にポリプロピレンワ ツクスの被膜(フィルミング現象)が認められた。

#### 比較例 2

実施例 1 と同様の方法で、無水マレイン酸 150gおよび D T B P O 31gを添加して、無水マレ

#### 実 施 例 8

チーグラー型触媒にて重合された4-メチル
-1- ベンテン・1- ヘキセン共重合ワックス(1- ヘキセン 35mo1%、極限粘度(π)=0.22 dt/g)
500 g、無水マレイン酸20.0g、DTBPO 2.0gを用い、実施例1と同様の方法で反応させ、無水マレイン酸のグラフト量3.1mt%、酸価 35.3mg-KOH/g、〔π〕0.23の無水マレイン酸グラフト4-メチル-1- ベンテン・1- ヘキセン・共重合ワックス(MW-8)を得た。

ついで、実施例7において、MW-7を用いた代 りに該MW-8を用いた他には、実施例7と間様 にしてトナーを調製し、復写テストを行つた。そ

イン酸のグラフト量18.2wt%、酸価 207mg-KOH/g 、 (n) 0.28の無水マレイン酸グラフトポリプロピ レンワツクス (MW-10) を得た。

次いで、実施例2において、MW-2を用いた代りに該MW-10を用いた他は実施例2と同様にしてトナーを調製し、1000回復写テストを行なつた結果、熱ロールからの剝離性が劣り、オフセット現象および複写紙の汚染が認められた。

# 比較例3

実施例 6 と同様の方法で、22時間の酸化反応 を行い酸価22.5mg-KOH/g、(π) 0.05 41/gの 酸化ポリプロピレンワックス (MW-11) を得た。

次に、実施例1において、MW-1を用いた 代りに該MW-11を用いた他は実施例1と同様に してトナーを開製し、複写テストを行なつた。

その結果、熱ロールからの剝離性が著しく劣り、また、感光体ドラムや鉄粉キャリャーに大量のフィルミング現象が認められた。

# 特開昭61-138259 (9)

#### 比較例 4

実施例 4 と同様の方法で、無水マレイン酸 5.6 g、 D T B P O 5 g を混合し、 220 での温度で反応させ、無水マレイン酸のグラフト量 1.0 wt%、酸価11.2 mg-KOII/g、 ( 7 ) 0.66の無水マレイン酸グラフトポリプロピレンワツクス ( M W -12 ) を得た。

次に、実施例1においてMW-1を用いた代 りに該MW-12を用いた他は実施例1と間様にし てトナーを調製し、1000回の複写テストを行なつ た。

その結果、熱ロールからの制離性が劣り、オ フセツト現象および複写紙の汚染が認められた。

#### 比 較 例 5

実施例 2 の M W - 2 を用いた代りに、 M W - 2 を閲製するのに用いた原料ポリプロピレンワックス (( n) = 0.27 d / g) をそのまま用いた他は実施例 2 と同様にしてトナーを掲製し、複写テストを行なつた。

明度が低下しだした。同時に、感光体ドラムや鉄 材キャリャー表面に、部分的にポリプロピレンワ ツクスの被膜 (フィルミング現像) が認められた。

さらに、実施例1と同様にして、トナーの流動性の温度変化を調べたところ、50 で保持後のものは、約5 ma 角以上の塊りを生じた上に、流動性も極めて悪く、実用上問題があることを示唆する結果となつた。

#### 比較例7

実施例 1 と同様の方法で、チーグラー型触媒より重合された極限粘度(ャ)=0.10のポリエチレンワツクス(ホモ重合体) 600g、無水マレイン酸28.0g、DTBPO 3.0gを用い、無水マレイン酸のグラフト量 4.0wt%、酸価45.6mg-KOH/g(ヵ)0.11の無水マレイン酸グラフトポリエチレンワックス(MW-13)を得た。

実施例 1 において、MW-1を用いた代りに 該MW-13を用いた他は実施例 1 と同様にしてト ナーを調製し、復写テストを行つた。 その結果、複写3500回目あたりから画像の鮮明度が低下しだした。同時に、感光体ドラムや鉄初キャリヤー表面に、部分的にポリプロピレンワックスの被膜(フィルミング現像)が認められた。

さらに、実施例2と同様にして、耐折り曲げ テストを実施したところ、折り曲げ線に沿つてトナーの剝離が見られ実施例2に比べおとる結果と なつた。

#### 比 較 例 6

実施例 4 の M W - 4 を調製するのに用いたポリプロピレン 300 g を内容積 1 & のオートクレーブに仕込み、微量の窒素を放通させながら 340 で 2.2時間熱分解を行つた。得られたポリプロピレンワックスの(ヵ)は0.10 4 / g であつた。

次いで、実施例 2 において、 M W - 2 を用いた代りに上記のポリプロピレンワックスを用いた他は実施例 2 と同様にしてトナーを調製し、複写テストを行つた。

その結果、復写3500回目あたりから画像の鮮

その結果、ベタ黒画像部分にはけすり現象 (ブラシマーク) が多量に認められ、実用上問題 であることがわかつた。

 出願人
 三井石油化学工業株式会社

 代理人
 山
 口
 和

# 特開昭61-138259 (10)

# 手 統 補 正 書(自発)

昭和60年9月4日

#### 特許庁長官 宇 質 道 郎 殿

- 事件の表示
   昭和59年特許關第259393号
- 発明の名称 熱定着型電子写真用現像材
- 3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人 (588) 三井石油化学工業株式会社
- 4. 代 理 人 〒100 東京都千代田区麓が関三丁目2番5号 三井石油化学工業株式会社 (7049)山 口 福祉日 電話 (03)580-2019
- 5. 補正の対象 明和書の発明の詳和な説明の概

- 6. 補正の内容
- (1) 明細書16頁 4 行に「例えば」とあるのを 「例えばポリプチレンテレフタレート、ポリエチ レンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、」 に補正する。
- (2) 明和書16頁11行に「重合体」とあるのを「重合体およびポリエステル系樹脂」に補正する。

以上